

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

(11) N° de publication : **2 731 430**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **95 02640**

(51) Int Cl^e : C 08 J 5/18, B 65 D 65/00, A 61 F
2/10C 08 L 99:00

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(54) PROCEDE DE FABRICATION DE FILMS BIODEGRADABLES ET FILMS OBTENUS SELON CE
PROCEDE

(22) Date de dépôt : 07.03.95.

(30) Priorité :

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : CIRAD CENTRE DE COOPE-
RATION INTERNATIONALE EN RECHERCHE
AGRONOMIQUE POUR LE DEVELOPPEMENT
ETABLISS PUBLIC A CARACT IND ET COM-
MERC — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public
de la demande : 13.09.96 Bulletin 96/37.

(45) Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 30.04.97 Bulletin 97/18.

(56) Liste des documents cités dans le rapport
de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

(72) Inventeur(s) : MARQUIE CATHERINE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : LERNER ET ASSOCIES.

FR 2 731 430 - B1



L'invention a pour objet un procédé de fabrication de films biodégradables ainsi que les films biodégradables obtenus selon le procédé de l'invention.

5 A ce jour, les essais effectués pour obtenir des films protéine parfaitement biodégradables, présentant de bonnes qualités de résistance mécanique et de résistance à l'humidité, n'ont pas été couronnés de succès.

10 On a déjà proposé dans la technique des emballages comportant un support cellulosique ou plastique sur lesquels est appliquée en traitement de surface une couche protéique qui est mise au contact du produit à emballer.

15 Ces films composites présentent des avantages par rapport aux films dépourvus de couches protéiques, car les protéines de surface limitent la migration de certains constituants de l'emballage vers le produit emballé.

20 Les films connus constitués à partir de protéines peuvent présenter de bonnes propriétés mécaniques, optiques et de barrière au gaz, mais ils sont très sensibles à l'humidité et ont de médiocres propriétés de barrière à la vapeur d'eau.

25 Les films peuvent être obtenus par séchage d'une solution filmogène sur sécheur-tambour, par thermoformage ou par extrusion à chaud en mettant à profit les propriétés thermoplastiques des protéines.

30 Le film peut aussi, par exemple, être formé sur le produit à enrober par application directe de la solution filmogène, par étalement au pinceau, pulvérisation, enrobage à l'aide d'un film tombant, etc., puis séchage.

35 L'invention a pour objet un film biodégradable, présentant de bonnes propriétés de résistance mécanique et à l'humidité, pouvant être fabriqué sans aucune utilisation de support cellulosique ou plastique. Cependant, des fibres cellulosiques, telles que les fibres de coton brut, utilisées comme agent de charge peuvent être incorporées en vue d'augmenter la résistance du film.

Le procédé de fabrication de films biodégradables conforme à l'invention se caractérise en ce que les films sont formés à partir d'une matière première brute convenablement broyée d'origine végétale riche en protéines, telle notamment que constituée essentiellement à partir de grains, amandes, tourteaux de farines riches en protéines issues de plantes oléagineuses ou protéagineuses, telles que le cotonnier, les arachides, le soja, le colza, le tournesol, le lupin ou le lin, à laquelle matière première a été ajouté en mélange un agent plastifiant choisi pour sa bonne miscibilité avec l'agent filmogène contenu dans la matière brute et notamment des plastifiants hydrophiles comme : l'eau, le glycérol, le polyéthylène glycol, le xylitol, le saccharose, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le sorbitol, le dipropylène glycol, le tripropylène glycol, la triéthanolamine, le polyoxyéthylène glycol (poids moléculaire 300 à 4 000), des dérivés du sorbitanne polyoxyéthylénés, ou encore des plastifiants à balance hydrophilie lipophilie (H.L.B.) adaptée tels que : l'huile de ricin, l'acétoricinoléate de butyle, le butylphtalyl-butylglycolate, le stéarate de glycéryle, le stéarate de propylène glycol, le stéarate de diéthylène glycol, l'ester palmito stéarique de glycérol, l'ester palmito stéarique de polyoxyéthylène glycol, et qu'on fait subir audit mélange un processus de transformation industrielle, éventuellement en soi connu, pour le transformer en un film, tel qu'un procédé par extrusion ou un procédé par séparation en phase liquide telle que filtration ou centrifugation suivi d'un étalement, la réticulation du film étant assurée au moyen d'un agent réticulant contenu dans la matière brute première de départ, tel que le gossypol ou au moyen d'un agent réticulant ajouté audit mélange.

La solution filmogène est obtenue en dispersant la matière première broyée (graines, amande, farines et tourteaux) dans une solution aqueuse dont le pH est ajusté

avec un acide ou une base de manière à être éloigné du pH isoélectrique des protéines en solution.

Avantageusement, pour favoriser la formation du film, à partir de la solution filmogène on utilise dans le
5 mélange des agents dissociants des protéines, tels que le bisulfite de sodium et le 2-mercaptoéthanol.

L'agent plastifiant utilisé peut être choisi parmi les polyols comme par exemple le glycérol, le sorbitol, le polyéthylène glycol, les lipides ou des
10 dérivés glycérylés formant avec des molécules de l'agent filmogène contenu dans la matière brute des liaisons de faible énergie telles que des liaisons hydrogènes et hydrophobes, ou encore parmi les mono-di- et oligo-saccharides (en particulier le glucose et le saccharose).

15 Pour l'obtention d'un film plus résistant, on ajoute en tant qu'agent de réticulation, un ou plusieurs agents bifonctionnels ou assimilés comme tels, aptes à réagir avec des nucléophiles protéiques pour l'établissement de ponts covalents stables de longueur
20 variable et de balance lipophilie hydrophilie variable selon le réactif. Les agents seront préférentiellement choisis parmi ceux conduisant à des dérivés substitués stables de type dérivés alkylés, bases de Schiff, amidines, comme par exemple le formaldéhyde, le glutaraldéhyde, le
25 glyoxal, le malondialdéhyde, le succinidialdéhyde, l'adipadialdéhyde, le 2,5-hexanedione, le 2-iminothiolane, le gossypol, le phthalaldéhyde. On peut utiliser aussi des réactifs de phosphorylation, d'estérification et d'acylation comme par exemple le trimétaphosphate de
30 sodium, les anhydrides succinique, maléique, propionique. Il pourra être ajouté en mélange, au moment opportun, des agents capables de favoriser la réticulation, comme par exemple de l'oxygène ou de l'eau oxygénée.

Pour la formation de films à haute résistance
35 mécanique, on lui fait subir un tannage, par exemple en phase vapeur avec du formol, ou encore en phase liquide

avec des agents réticulants tels que par exemple le formol, l'acide tannique, le glutaraldéhyde.

Selon les usages recherchés, on pourra ajouter au mélange des additifs, tels que des cicatrisants et antiseptiques en vue d'un usage comme succédané de la peau, des insecticides, nutriments et agents de croissance pour un usage destiné à l'agriculture, des conservateurs appropriés, des charges telles que des fibres de coton bruts entremêlées pour un usage dans l'emballage.

L'invention et sa mise en oeuvre apparaîtront plus clairement à l'aide des exemples donnés ci-après uniquement à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLE I : PREPARATION D'UNE SOLUTION FILMOGENE ET D'UN FILM A PARTIR D'AMANDES DE COTON

Les amandes sont broyées et ajoutées dans une solution aqueuse à 40°C à raison de 30 % (p/v), soit poids sur volume (g/ml). La solution est agitée au moyen d'un agitateur tournant à 250 tours/mn. Le pH de la solution est ajusté à 10 avec de l'ammoniaque. L'agitation de la dispersion est maintenue durant 60 minutes. La dispersion protéique peut être favorisée par addition d'un agent dissociant des protéines tels que le bisulfite de sodium ou le 2-mercaptoéthanol. La dispersion est alors centrifugée deux fois durant 5 mn à 500 g (g accélération de la pesanteur).

Du glycérol est ajouté dans le surnageant à raison de 20 % (p/p ; poids/poids) par rapport à la matière sèche ; le glycérol est un plastifiant qui va assouplir le film.

Le film peut être maintenant préparé, par exemple, par étalement à partir de la solution filmogène.

Si l'on procède par étalement, la solution filmogène obtenue constituée par le surnageant auquel a été ajouté le glycérol est ensuite étalée sur une grande surface en quantité suffisante pour obtenir le grammage désiré (mg de matière sèche par cm²), ce grammage peut

varier selon l'utilisation que l'on veut faire du film, l'épaisseur du film dépend de son grammage.

Par exemple, un film réalisé à partir d'amandes de coton avec un grammage de 20 mg/cm^2 aura une épaisseur
5 d'environ $100 \mu\text{m}$ (millionièmes de mètres).

On peut également procéder par filtration, par exemple sous presse.

MODIFICATION DES PROPRIETES DU FILM

En fonction des usages que l'on poursuit du
10 film, on peut modifier considérablement ses propriétés, notamment par l'adjonction, à divers moments du processus de fabrication, d'adjuvants.

Ainsi, si l'on désire renforcer la résistance du film, on ajoutera à la solution filmogène, obtenue après
15 centrifugation ou filtration avant étalement, ou au moment de l'extrusion, un agent de réticulation capable de former avec certains acides aminés, des liaisons entre les chaînes protéiques de manière à renforcer le film ; l'agent de réticulation pourra être l'un quelconque par exemple des
20 agents précédemment désignés.

Egalement, pourront être ajoutés au film, au moment opportun, des agents tels que ceux désignés précédemment, des agents anti-fongiques, anti-microbiens, des arômes, des colorants, des substances médicamenteuses,
25 des facteurs de croissance, des agents de fertilisation, des insecticides, des nutriments, etc. selon l'usage projeté.

Pour renforcer les films peu solubles, on peut également procéder après formation du film à un tannage,
30 par exemple par immersion dans une solution comportant la même concentration volumique en agent plastifiant que le film et un agent de réticulation, tel par exemple que le formol, l'acide tannique, le glutaraldéhyde ; on peut également procéder en phase vapeur quelle que soit la
35 solubilité du film si l'agent de réticulation est volatile comme le formol par exemple.

**EXEMPLE II : PREPARATION D'UNE SOLUTION FILMOGENE A PARTIR
D'UNE FARINE DE COTON DELIPIDEE**

Une solution aqueuse qui renferme 20 % p/v de farine de coton est chauffée à 40°C.

5 Le pH de la solution est ajusté à 10 avec de la triéthylamine.

La dispersion est agitée durant 60 mn à 250 tours/minutes. La dispersion est alors centrifugée une ou deux fois durant 5 minutes à 500 g ou plus. Du glycérol est
10 ajouté dans le surnageant à raison de 15 % (p/p) par rapport à la matière sèche de la solution.

Pour la préparation ultérieure du film à partir de cette solution filmogène, on peut procéder à l'une des manières décrites ci-dessus.

15 **EXEMPLE III : UTILISATION DU GOSSYPOL COMME AGENT DE
PONTAGE DES PROTEINES**

Le gossypol est un polyphénol naturellement présent dans les glandes à pigment présentes au niveau des organes du cotonnier de certaines variétés appelées pour
20 ces raisons "glandées". Le gossypol est capable de former des bases de Schiff avec les groupements aminés libres des protéines.

Selon l'invention, le gossypol est placé dans des conditions favorables pour assurer le pontage intra
25 et/ou intercaténaires protéiques de telle sorte que le film obtenu à partir de la préparation soit peu soluble dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau (mesurée au bout d'un temps d'immersion de 24 heures dans de l'eau à 25°C) est de l'ordre de 10 % (p/p: par rapport à la matière sèche sans
30 tenir compte de la teneur en plastifiant). La résistance du film est fonction de sa teneur en gossypol. Un film qui renferme 1 % de gossypol à l'état lié résiste à une force de perforation de 1 N, tel que mesuré au moyen d'un
appareil dit texturimètre de type fabriqué par la société
35 RHEO TA.XT2 - 99, Route de Versailles - 91160 CHAMPLAN (FRANCE) équipé d'une sonde de 4 mm de diamètre. (le film

renfermait 20 % de plastifiant et était conditionné avec une humidité relative de 56 % et présentait une épaisseur de 100 μm).

5 Pour tirer partie de la réactivité du gossypol, il est préférable d'utiliser une matière première qui n'a pas été chauffée au cours d'un procédé technologique mis en oeuvre antérieurement.

10 Si l'on ne dispose pas d'amandes de variétés de cotonnier "glanded", il est possible d'ajouter au cours de la fabrication de la solution filmogène du gossypol sous forme libre.

Dans ce cas, la matière première utilisable pour faire le film sera indépendamment des amandes, des farines ou des tourteaux, par exemple.

15 Les films lipoprotéiques renfermant du gossypol sous forme liée possèdent de bonnes propriétés d'adhérence pour les tissus biologiques, de telle sorte qu'ils pourraient être utilisés dans le domaine médical comme pansement cutané ou comme succédané de la peau.

20 Les expérimentations in vivo sur le rat ont montré la capacité de ces films possédant un grammage de 20 à 40 mg/cm^2 de favoriser la cicatrisation d'une plaie correspondant à une avulsion cutanée par comparaison avec l'emploi de tulle gras.

25 Un exemple de formulation d'un tel film peut être le suivant : la solution filmogène est réalisée à pH 10 en présence d'ammoniaque et de 30 % (p/v) d'amandes de variétés de cotonnier "glanded". Le mélange est porté à 40°C et agité durant une heure. Il est ensuite centrifugé
30 deux fois à 500 g durant 5 minutes.

Du glycérol est ajouté au surnageant à raison de 20 % (p/p) par rapport à la matière sèche de la solution.

35 La solution filmogène ainsi obtenue est coulée sur un support en polychlorure de vinyle recouvert d'un voile de gaze découpée en son milieu sur une surface de

15 cm². La quantité de solution filmogène coulée est calculée pour avoir un grammage de 30 mg/cm².

EXEMPLE IV : ALKYLATION DES PROTEINES DE COTON PAR DU FORMOL

5 Le formol réagit surtout avec des résidus ε aminés de la lysine, les groupements sulfhydrile de la cystéine, phénolique de la tyrosine et imidazole de l'histidine pour former une base de Schiff. En général, le formol à 40 % (p/v) est ajouté goutte à goutte dans la
10 solution filmogène centrifugée ou dans le mélange de matières premières à admettre dans l'extrudeur. Le temps d'incubation avant l'étalement de la solution filmogène ou l'extrusion du film peut être d'une minute ou davantage. La température de la solution peut être comprise entre 0°C et
15 90°C. La quantité de formol est ajoutée pour avoir un rapport molaire formol/(Lys, Cys, His, Tyr) préférentiellement compris entre 1 et 24. Il pourra cependant être supérieur. Par exemple, un film réalisé à partir d'une farine délipidée de graines de coton
20 "glandless", de 100 μm d'épaisseur, conditionné à 56 % d'humidité relative renfermant 20 % de plastifiant (p/p par rapport à la matière sèche) possède une résistance à la perforation de 8 N (mesurée avec le texturimètre précité) et une solubilité de 25 % (p/p /matière sèche, plastifiant
25 non pris en compte). Un film ainsi obtenu est parfaitement transparent, jaune pâle, très souple, légèrement extensible mais peu élastique.

De tels films sont par exemple utilisables en tant qu'emballage.

30 Il est préférable d'utiliser des matières premières ne renfermant pas de gossypol si l'on veut mettre en oeuvre les réactions dirigées vers les groupements ε aminés de la lysine.

EXEMPLE V : TANNAGE DE FILMS PAR IMMERSION DANS UNE SOLUTION RENFERMANT DU FORMOL

35

Ce procédé s'applique aux films faiblement solubles comme ceux qui sont obtenus par exemple à partir de matières premières renformant du gossypol ou ayant subi préalablement un traitement chimique de réticulation des protéines.

Le film est immergé dans une solution possédant la même masse volumique de plastifiant que celle qui est contenue dans le film ainsi que du formol à une concentration qui peut être de l'ordre de 2 % ou plus (p/v). La durée d'immersion peut varier de quelques secondes à plus longtemps, comme par exemple une heure.

Par exemple, un film obtenu à partir d'amandes "glandées", immergé durant 5 minutes dans une solution renfermant 2 % de formol (p/v) et 222 g de glycérol/litre de solution de tannage, à la température ambiante, possédant une épaisseur de 100 μm et conditionnée à 56 % d'humidité relative, voit sa résistance à la rupture passer de 0,70 N à 5 N et sa solubilité de 28 % à pratiquement 0 % (p/p) (par rapport à la matière sèche sans tenir compte de la quantité de glycérol).

EXEMPLE VI : TANNAGE DE FILMS PAR DES VAPEURS DE FORMOL

Les films sont placés dans une enceinte fermée hermétiquement, chauffée entre 20 et 100°C et renfermant des vapeurs de formol. La cinétique de pontage des protéines par le formol est rapide. Les films ainsi traités deviennent très résistants et pratiquement insolubles.

EXEMPLE VII : PHOSPHORYLATION DES PROTEINES PAR LE TRIMETAPHOSPHATE DE SODIUM

Le trimétaphosphate de sodium réagit avec la lysine (phosphoamidation) et la sérine (phosphoestérification).

Avec la lysine, la réaction à pH 10-12 conduit à la formation d'un produit labile, le ϵ -N-lysino-triphosphoamidate. La réaction est réversible à pH inférieur à 5.

Avec la sérine, la réaction de phosphoestérification à pH 10-12 conduit à la formation d'O-phosphorine (produit stable) et de pyrophosphate. L'ajout de sels de calcium au cours de la réaction conduit à la formation de ponts salins par des liaisons ioniques. La pyrophosphate formé au cours de la réaction peut jouer le rôle d'intercalant entre l'ion calcium et l'O-phosphosérine. La phosphorylation peut être conduite en même temps qu'une autre réaction de pontage dirigée plus spécifiquement vers les résidus ε aminés de la lysine (avec du glutaraldéhyde par exemple).

EXEMPLE VIII : REACTION DES PROTEINES DE COTON AVEC LE 2-IMINOTHIOLANE

Le 2-iminothiolane ou encore le méthyl-4-mercaptobutyrimidate sont des imidoesters. La fonction imidate réagit avec les groupements aminés, avec un grand degré de spécificité, à pH compris entre 7 et 10 pour former des dérivés amidine.

L'oxydation ménagée des groupements sulfhydrile, incorporés dans les protéines par le 2-iminothiolane, conduit à la formation de liaisons disulfures intra et intermoléculaires entre les chaînes protéiques.

L'oxydation peut, par exemple, être provoquée par addition d'eau oxygénée dans la solution filmogène ou par l'oxygène de l'air. Les composés formés par action de ces réactifs sont clivables par des agents renfermant des thiols et en milieu réducteur.

Selon l'invention, le 2-iminothiolane peut être introduit dans la solution filmogène à raison de au moins 0,01 mole pour 100 g de protéines dispersées. La réaction peut être conduite à une température proche de l'ambiante ou à une température plus élevée durant au minimum 5 minutes. Par exemple, un film obtenu à partir d'une farine délipidée, contenant 20 % de glycérol, ayant une épaisseur de 100 μm, conditionnée à 56 % d'humidité relative, possède

une résistance à la rupture de 1,6 N (résistance à la perforation mesurée tel qu'indiqué précédemment).

EXEMPLE IX : EXTRUSION SIMPLE

5 L'extrusion de la matière première est réalisée dans un extrudeur mono-vis ou, de préférence bi-vis à une température supérieure à la température de transition vitreuse des protéines de coton (comprise entre la température ambiante et une température de 180°C selon la teneur en eau et en plastifiant de la matière extrudée).
10 Par exemple la quantité de glycérol dans des amandes de cotonnier "glandées" peut représenter 5 % (p/p). Le profil de vis, la vitesse de rotation, le type et le profil de filière sont adaptés au type d'équipement et aux applications visées.

15 **EXEMPLE X : EXTRUSION EN PRESENCE D'AGENT RETICULANT**

L'extrusion de la matière première en présence de l'agent réticulant est réalisée dans un extrudeur mono-vis, ou de préférence, bi-vis à une température supérieure à la température de transition vitreuse des protéines de
20 coton (comprise entre la température ambiante et 200°C selon la teneur en eau, en plastifiant et en agent de réticulation). Par exemple, l'agent réticulant sera introduit soit en mélange avec la matière première soit, de préférence, par injection sous pression en cours
25 d'extrusion (au niveau de la zone de mélange). Le profil de vis, la vitesse de rotation, le type et le profil de filière sont adaptés au type d'équipement et aux applications visées.

En sortie de filière, la matière extrudée sera
30 soit découpée en "pellets" (ou granules) qui pourront être ultérieurement thermoformés soit passés sur un banc de calandrage.

DOMAINE D'UTILISATION DES FILMS OBTENUS SELON LE PROCEDE DE L'INVENTION SONT MULTIPLES

35 Les domaines d'utilisation des films obtenus selon l'invention sont multiples.

1) Dans la mesure où ne sont mis en oeuvre que des ingrédients ou additifs alimentaires au même titre que d'autres films protéiques ou composites à base de protéines par exemple de gluten ou de zéine, les films peuvent être
5 utilisés en tant qu'enrobage comestible.

On pourra y inclure des additifs, des agents antimicrobiens ou antioxydants, des agents anti-fongiques, des arômes, colorants, nutriments, etc...

2) Les films peuvent être utilisés dans le
10 domaine médical, par exemple en tant que substitut de la peau ou pansement cutané résorbable ou encore en chirurgie notamment vasculaire et digestive, comme indiqué ci-dessus.

Pour cette application, les films ne devront pas être réticulés trop fortement et avantageusement, la
15 réticulation se fera à partir du gossypol lié contenu dans le matériau brut de départ, par exemple des amandes de coton du type "glandé".

Un tel film renfermant en tant que plastifiant 20 % de glycérol par rapport à la matière sèche, ayant une
20 épaisseur de 100 μm appliqué comme substitut cutané dans la position externe sur une plaie dorsale emportant la totalité du derme et de l'épiderme, équivalent à une plaie traumatique ou une plaie du 3ème degré, accélère la cicatrisation.

25 Les expériences conduites sur le rat ont montré que les propriétés du film accélèrent la cicatrisation de la plaie tout en maintenant un environnement humide favorable. Le film est résistant à l'action des protéases, des cellules immuno-compétentes durant une période de 10
30 jours en implantation profonde dans la partie dorsale du rat.

3) Durant la fabrication du film, il est possible d'incorporer à la préparation filmogène des substances actives sur la multiplication et la croissance
35 des différentes cellules concernées et/ou des substances

bioactives comme par exemple des antiseptiques, des antibiotiques, des accélérateurs de cicatrisation, etc.

Des films obtenus selon l'invention peuvent être cousus ou agrafés sur la peau ; pour éviter leur
5 déchirement, les contours peuvent être renforcés par de la gaze.

Dans ce dernier cas, la solution filmogène est coulée sur un support muni d'un cadrage réalisé en gaze, comme indiqué plus haut.

10 Ce domaine d'utilisation est réservé aux films faiblement solubles.

4) Les films peuvent être utilisés dans le domaine agricole, par exemple en tant que films de paillage, gainage de régimes de bananes, enrobage de
15 semences, etc. Des agents de charge, comme par exemple des fibres de coton peuvent être incluses dans le film pour en augmenter la résistance. Les substances actives utilisables pour protéger la graine, pour protéger la plante des
20 déprédateurs durant le premier stade de croissance ou pour apporter des éléments nutritifs à la plantule peuvent être ajoutés.

Les films de nature biodégradable peuvent être recyclés dans des composts pour fertiliser les sols. Les films dont la composition autorise un usage alimentaire
25 pourront être recyclés pour l'alimentation animale.

5) Les films peuvent également être utilisés en tant qu'emballage biodégradable à court cycle de vie.

Dans ce cas, l'incorporation d'agents de charge et/ou des modifications chimiques pour réaliser des
30 pontages ioniques ou covalents entre les chaînes protéiques peuvent être nécessaires pour rendre les films plus résistants et moins solubles.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication de films biodégradables présentant de bonnes qualités de résistances mécanique et à l'humidité, caractérisé en ce qu'ils sont formés à partir d'une matière brute convenablement broyée d'origine végétale riche en protéines et en lipides, telle notamment que constituée essentiellement à partir de grains, amandes, tourteaux de farines issues de plantes oléoprotéagineuses, telles que le cotonnier, les arachides, le soja, le colza, le tournesol, le lupin ou le lin ;
- on prépare une suspension aqueuse sous agitation de cette matière brute broyée ;
 - on ajoute à la matière première un agent plastifiant ;
 - on effectue une séparation en phase liquide par filtration et/ou centrifugation pour récupérer la solution filmogène ;
 - puis l'on obtient le film par tout procédé connu approprié tel notamment que par étalement et séchage et/ou extrusion.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on procède à la suspension aqueuse sous pH alcalin.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'on ajoute à la matière première un agent plastifiant choisi pour sa bonne miscibilité avec l'agent filmogène contenu dans la matière brute et notamment des plastifiants hydrophiles comme : l'eau, le glycérol, le polyéthylène glycol, le xylitol, le saccharose, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le sorbitol, le dipropylène glycol, le tripropylène glycol, la triéthanolamine, le polyoxyéthylène glycol (poids moléculaire 300 à 4 000), des dérivés du sorbitane polyoxyéthylénés, ou encore des plastifiants à balance hydrophilie lipophilie (H.L.B.) adaptée tels que : l'huile de ricin, l'acétoricinoléate de butyle, le butylphtalylbutylglycolate, le stéarate de glycéryle,

le stéarate de propylène glycol, le stéarate de diéthylène glycol, l'ester palmito stéarique de glycérol, l'ester palmito stéarique de polyoxyéthylène glycol.

5 4 - Procédé selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce que pour la formation de
films à haute résistance mécanique, on ajoute un agent
de réticulation des protéines tel que choisi parmi ceux
10 conduisant à des dérivés substitués stables de type
dérivés alkylés, bases de Schiff, amidines, comme par
exemple le formaldéhyde, le glyoxal, le
malondialdéhyde, le glutaraldéhyde ou bien des réactifs
de phosphorylation, d'estérification et d'acylation
comme par exemple le triméthaphosphate de sodium, les
15 anhydrides succinique, maléique, propionique, ou encore
des agents capables de favoriser la réticulation, comme
par exemple de l'oxygène ou de l'eau oxygénée.

 5 - Procédé selon l'une des revendications
1 à 3, caractérisé en ce que la réticulation du film
20 est assurée au moyen d'un agent réticulant contenu dans
la matière brute première de départ, tel que le
gossypol.

 6 - Procédé selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce que l'agent plastifiant
25 utilisé est choisi parmi les polyols, les lipides ou
des dérivés glycérylés formant avec des molécules de
l'agent filmogène contenu dans la matière première
brute des liaisons de faible énergie telles que des
liaisons hydrogène et hydrophobe.

30 7 - Procédé selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce que l'agent plastifiant
est choisi parmi les mono-di- et oligo-saccharides (en
particulier le glucose et le saccharose).

 8 - Procédé selon l'une des revendications
35 3 à 7, caractérisé en ce que la teneur en plastifiant
est de l'ordre de 5 à 60 % en poids par rapport à la

matière sèche brute de départ.

5 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise dans le mélange, pour favoriser la dispersion protéique, des agents dissociants des protéines, tels que le bisulfite de sodium et le 2-mercaptoéthanol.

10 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que certains des matériaux de départ sont préalablement au moins partiellement délipidés.

15 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on ajoute au mélange des additifs de charge, selon les usages projetés du film, tels que des cicatrisants et antiseptiques en vue d'un usage comme succédané de la peau, des insecticides, nutriments et agents de croissance pour un usage destiné à l'agriculture, des conservateurs appropriés, des charges telles que des fibres de coton brut entremêlées pour un usage dans
20 l'emballage.

25 12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour l'obtention d'un film plus résistant, on effectue un tannage du film en phase vapeur, par exemple au formol ou en phase liquide avec des agents réticulants tels que le formol, l'acide tannique, le glutaraldéhyde.

30 13 - Film obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il est utilisable dans le domaine bio-médical en tant que succédané de la peau.

35 14 - Film obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il peut être utilisé en tant que film d'emballage, film dans le domaine de l'agriculture en particulier pour le paillage, ou encore en tant que film d'enrobage selon les matières et les processus mis en oeuvre.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

Après l'accomplissement de la procédure prévue par les textes rappelés ci-dessus, le brevet est délivré. L'Institut National de la Propriété Industrielle n'est pas habilité, sauf dans le cas d'absence **manifeste** de nouveauté, à en refuser la délivrance. La validité d'un brevet relève exclusivement de l'appréciation des tribunaux.

L'I.N.P.I. doit toutefois annexer à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention. Ce rapport porte sur les revendications figurant au brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☒ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1.ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION	
Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
LA RECHERCHE, vol. 23, no. 249, Décembre 1992 PARIS, FR, pages 1454-1-1455, PIERRETTE HABERT "QUAND LES PROTEINES S'EMBALLENT..." * page 1455, colonne 1, alinéa 2 - colonne 3, alinéa 2 *	1
2.ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL	
JOURNAL OF FOOD SCIENCE, vol. 57, no. 1, 1992 pages 190-195,	
DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., Class A97, AN 73-14255U & JP-B-48 000 058	
DATABASE WPI Section Ch, Week 7523 Derwent Publications Ltd., Class A97, AN 75-37609W & DD-A-111 639 (LUTHER H),	
EP-A-0 083 126 (VAESSEN SCHOEMAKER HOLDING BV)	
FR-A-2 287 484 (HOECHST AG)	
WO-A-92 17503 (COLLAGEN CASING EINAR SJOELAND)	
3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES	
Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
NEANT	